

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

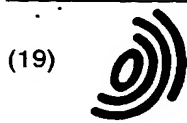
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 780 315 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
25.06.1997 Bulletin 1997/26

(51) Int Cl.⁶: **B65D 23/08, B65D 85/30**

(21) Numéro de dépôt: **96420360.8**

(22) Date de dépôt: **20.12.1996**

(84) Etats contractants désignés:
DE ES IT NL

• **Pajean, Gérard**
69390 Charly (FR)

(30) Priorité: **22.12.1995 FR 9515779**

(74) Mandataire: **Fleurance, Raphael**
Cabinet Beau de Loménie,
51, Avenue Jean Jaurès,
B.P. 7073
69301 Lyon Cédex 07 (FR)

(71) Demandeur: **VERRERIES SOUCHON NEUVESEL**
- VSN
F-69611 Villeurbanne Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Survivet, Françoise**
69100 Villeurbanne (FR)

(54) **Bouteille en verre ou analogue revêtu d'une couche d'élastomère et procédé de revêtement correspondant**

(57) La présente invention concerne des bouteilles en verre, revêtues d'une ou plusieurs couches de polymères, à des fins de protection.

Le but visé par l'invention est que les bouteilles en verre ainsi revêtues, soient économiques, et présentent une résistance mécanique améliorée, notamment en ce qui concerne l'abrasion et les chocs.

Ce but est atteint par le conteneur en verre selon l'invention, qui est du type de ceux revêtus d'au moins une couche polymère à base de polyuréthane et qui est

caractérisé en ce que ledit polymère en polyuréthane est un élastomère, au moins en partie réticulé et présentant, à température ambiante, d'une part une tangente à d'amortissement comprise entre 0,5 et 1,5 ; de préférence, entre 0,7 et 1, et, plus préférentiellement encore, de l'ordre de 1, et d'autre part, une caractéristique d'allongement comprise entre 50 et 200 et de préférence entre 120 et 140 %.

La présente invention concerne également un procédé de traitement de surface permettant d'obtenir le susdit conteneur.

EP 0 780 315 A1

Description

Le domaine de l'invention est celui des articles en verre ou analogue, tels que par exemple les conteneurs et en particulier les bouteilles, sur lesquels on applique une ou plusieurs couches de matériaux polymères (élastomère), à des fins de protection dudit article ou conteneur (résistance aux chocs et aux rayures, résistance mécanique et résistance aux agressions chimiques...).

La présente invention concerne les articles ainsi revêtus, en tant que tels, de même que les procédés de traitement de surface ou de revêtement permettant de les obtenir.

Sans que cela ne soit limitatif on s'intéressera plus particulièrement dans le cadre de l'invention aux conteneurs en verre ou analogue, e.g. bouteilles.

Dans le secteur de l'emballage de liquide, les matériaux polymères thermoplastiques ont été largement utilisés au détriment du verre. Mais compte tenu de l'importance croissante des questions de sauvegarde de l'environnement et d'écologie, le matériau d'emballage en verre ou analogue, connaît un nouvel essor. Ce dernier s'exprime, notamment au niveau du système du verre consigné.

Outre son intérêt écologique, le verre présente intrinsèquement de nombreux avantages qui ne se retrouvent pas dans les matériaux synthétiques modernes. En particulier, le verre est parfaitement inerte vis-à-vis des produits qu'il est susceptible de contenir. Il n'induit en effet aucun goût, ni aucune odeur désagréable.

Mais il est bien connu que les conteneurs en verre ont pour inconvénient d'être fragiles et d'être relativement lourds. De plus, la surface nue du verre est particulièrement sensible à l'abrasion, ce qui affecte à la fois l'aspect du conteneur et sa résistance mécanique.

Ces défauts sont d'autant plus aigus que dans les chaînes modernes d'embouteillage, qui fonctionnent à de très hautes cadences, les bouteilles sont soumises à de rudes contraintes mécaniques, telles que par exemple celles engendrées par l'encapsulage ou le bouchage, ainsi qu'à d'importants frottements les unes par rapport aux autres. Cela est, en particulier, le cas pour les dispositifs automatiques d'obturation de l'ouverture des bouteilles après leur remplissage. Généralement, de tels dispositifs comprennent un mandrin pourvu de mâchoires prévues pour enserrer un organe de bouchage, tel qu'un bouchon ou une capsule et pour l'amener au niveau du goulot d'une bouteille circulant sur un tapis de convoyage et stationnant temporairement en regard des mâchoires. Ce dispositif de bouchage assure, ensuite, l'accouplement de l'organe de bouchage (capsule ou bouchon) avec le goulot de la bouteille, de manière à obturer l'ouverture de celle-ci.

Etant donné les cadences élevées des chaînes d'embouteillage, ce type de dispositifs de bouchage fonctionne selon un mouvement de va et vient en translation extrêmement rapide. Il s'ensuit, qu'en cas de léger décalage d'une bouteille par rapport à la direction de translation, les mâchoires du dispositif de bouchage peuvent parfois heurter violemment le goulot dans la région de sa lèvre supérieure délimitant l'ouverture et ainsi le briser.

Un tel incident peut provoquer le déversage du liquide contenu et la dispersion d'éclats de verre. Un arrêt de la chaîne d'embouteillage, dont on imagine aisément les répercussions économiques désastreuses, s'impose alors pour procéder au nettoyage et pour éliminer les bouteilles non fermées voisines du lieu de l'incident, éventuellement contaminées par les éclats de verre.

Bref, ces aléas d'embouteillage sont extrêmement pénalisants pour les industriels considérés.

On s'est employé à corriger dans une certaine mesure ces points faibles des bouteilles en verre, grâce à des traitements de surface à chaud, qui permettent de déposer sur les conteneurs en verre des revêtements d'oxyde métallique (TiO_2 , SnO_2). Ces traitements de surface s'opèrent par exemple à 500°C , avec un composé métallique tel que le tétrachlorure d'étain ou le tétrachlorure de titane. Le revêtement primaire ainsi obtenu reste cependant insuffisant pour assurer une bonne protection des conteneurs en verre.

Comme exemple de revêtements transparents pour verre, on peut citer celui décrit dans le certificat d'utilité **FR N° 2 252 307**, lequel revêtement est conçu pour s'opposer à la dispersion des éclats en cas de bris et comprend une couche primaire formée par un silane à fonctionnalité amino ou époxy ou par une résine époxy, une couche de copolymère ionique de type éthylène/acide méthacrylique ou éthylène/acide méthacrylique/acrylate d'isobutyle, et une éventuelle couche protectrice vis-à-vis d'un agent caustique réalisée, par exemple, à partir de polyéthylène. Le silane de la couche primaire peut être du γ -aminopropyltriéthoxysilane ou du γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane. Un tel revêtement s'est avéré non satisfaisant sur le plan économique, de même que sur celui de l'amélioration des propriétés mécaniques et de la résistance à l'abrasion.

Le certificat d'utilité **FR 2 221 413** décrit un récipient en verre comprenant un revêtement superficielle à trois couches, à savoir :

- a - une couche d'oxyde métallique,
- b - une couche d'acide gras déposée sur la couche d'oxyde métallique,
- c - une couche de polyéthylène insoluble déposée sur la couche d'acide gras.

Ce revêtement présente les mêmes tares que celui décrit dans le certificat d'utilité 2 252 307 discuté ci-avant.

Le brevet français N° 2 353 500 décrit un revêtement bi-couche pour conteneur en verre, dans lequel la couche de base est constituée par un élastomère en polyuréthane apte à absorber les chocs, à éviter la dispersion d'éclats en cas de bris et à offrir une protection contre les UV. Cette couche de base est associée à une couche supérieure en polymère ayant pour vocation d'améliorer la résistance mécanique et la résistance à l'abrasion du revêtement. Le coût et la complexité du procédé de traitement de surface permettant d'obtenir ce revêtement sont déjà au moins deux facteurs rédhibitoires sur le plan industriel.

On connaît également des bouteilles en verre revêtues de deux couches protectrices polymères, intérieure et extérieure, respectivement constituées par un élastomère styrène-butadiène (ESB) et par un polyuréthane (PU). L'ESB est censé absorber les chocs, tandis que le PU est prévu pour apporter de la résistance à l'abrasion et une protection extérieure. L'ESB étant défaillant en ce qui concerne l'adhésion sur le support en verre, il est préconisé, selon cet art antérieur, d'appliquer une couche primaire en oxyde métallique. Par ailleurs le PU apparaît comme étant particulièrement inadapté comme couche extérieure de protection en raison de son important coefficient de friction. Ce manque de glissement est particulièrement gênant dans les chaînes d'embouteillage.

De plus, la couche externe en PU s'avère sensible au traitement usuel de lavage à l'aide d'agents caustiques.

Par ailleurs, un verrier allemand a mis au point une bouteille en verre allégée, caractérisée par un revêtement de surface externe spécial : le Geracote®. Ce revêtement comprend une seule couche à base de polyuréthane mono-composant exempt de solvant. Les points faibles de ce revêtement sont notamment son coût élevé, qui est sensiblement équivalent à celui de conteneurs polymères synthétiques. De plus, ce revêtement est imparfait en ce qu'il ne prévoit pas la protection d'une zone particulièrement sensible, dans une bouteille en verre, à savoir : le goulot, qui est énormément sollicité lors du bouchage ou de l'encapsulage dans les lignes industrielles.

Les élastomères silicones ont également été envisagés en tant que revêtements de protection de bouteilles en verre. L'article de MBAA TECHNICAL QUATERLY, Vol. 28, pp 78-83, 1991 HAYASHI et al (brevet USSN 515 306), concerne de tels revêtements. Les gains permis par ces derniers en ce qui concerne la résistance à l'éclatement et la résistance mécanique, respectivement de 30 % et 50 % par rapport aux bouteilles non traitées, reste insuffisant et le coût de ces revêtements silicones, qui représente 1% du prix de la bouteille, n'est pas économiquement acceptable.

La demande internationale PCT - WO 95/10 487 décrit un article comportant un corps en verre présentant un revêtement protecteur multicouches à base de matériaux polymères. De l'intérieur vers l'extérieur ce revêtement comprend :

- une couche primaire obtenue par traitement de surface à chaud à base de titane et ou d'étain ou de leur oxyde ;
- une couche antifriction à base d'esters d'acide gras et de glycérolpolyoxyéthyléné;
- une couche d'amortissement en élastomère styrène butadiène ESB ;
- une couche en polyuréthane;
- et une couche extérieure en polyéthylène.

Le PU est sur base polyéther. Il est appliqué en émulsion aqueuse puis réticulé par séchage à 100° C.

Cette structure de revêtement de protection est particulièrement complète par le nombre de couches et la nature des matériaux constitutifs. C'est un élément tout à fait pénalisant en lui-même et qui, de surcroît, entraîne un coût prohibitif.

Dans cet état de faits, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un conteneur en verre ou analogue et comprenant un revêtement protecteur; ledit conteneur se devant d'être économique, de présenter une résistance aux agressions physico-chimiques améliorées, une résistance mécanique, ainsi qu'une résistance à l'abrasion et aux chocs, et ce plus particulièrement, en ce qui concerne le goulot.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un conteneur en verre protégé par un revêtement et ayant une résistance mécanique améliorée, notamment vis-à-vis des chocs frontaux ainsi que des chocs de direction sensiblement parallèles à l'axe du conteneur, lesquels sont plus susceptibles d'intervenir, par exemple lors d'opérations de bouchage, dans les chaînes d'embouteillage.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un conteneur pourvu d'un revêtement de protection lui conférant une aptitude à la rétention des fragments en cas de bris.

Un autre objet de l'invention est de procurer un conteneur, de préférence une bouteille, dont le corps et le goulot sont renforcés, et qui soit en conformité avec les directives régissant les normes d'alimentarité des conditionnements de boissons alimentaires.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un conteneur présentant une enveloppe de protection qui soit résistante aux rayures, qui favorise le glissement des conteneurs entre eux, qui soit non toxique et non inflammable, qui ne soit pas à l'origine d'odeur et/ou de goût désagréable et qui soit aisée à appliquer sur les conteneurs.

Un autre objet de l'invention est de fournir un procédé de traitement de surface (interne et/ou externe) de conteneurs, de préférence de bouteilles qui soient en verre ou analogue et qui répondent par ailleurs aux spécifications visées ci-dessus, ledit procédé se devant d'être de mise en oeuvre simple, rapide et peu onéreuse.

Ces objectifs, et d'autres encore, sont atteints par la présente invention qui concerne une bouteille en verre ou analogue, du type de ceux revêtus d'au moins une couche polymère à base de polyuréthane (PU, le revêtement étant localisé au niveau d'au moins une des zones de contact potentiel avec un (ou plusieurs) autre(s) conteneur(s) au(x) quel(s) ledit conteneur est susceptible d'être accolé,

caractérisée :

- en ce qu'elle présente au moins une zone annulaire de contact, au moins partiellement revêtue de la couche en PU, ladite bouteille comportant de préférence deux zones annulaires supérieure et inférieure, au moins partiellement recouvertes chacune, d'une bande B_1 , B_2 de revêtement en PU,
- et en ce que le conteneur comporte un goulot au moins en partie revêtu par une couche de l'élastomère amortisseur, ce dernier étant de préférence appliqué sur la lèvre supérieure du goulot et plus préférentiellement encore, au moins sur la surface de cette lèvre sensiblement perpendiculaire à l'axe du conteneur.

Ainsi, s'agissant de la localisation du revêtement en PU sur la surface du conteneur en verre ou analogue, la demanderesse a trouvé qu'il est particulièrement avantageux que le revêtement de préférence en PU soit situé au niveau d'au moins une des zones de contact d'un conteneur en verre ou analogue, par rapport à un (ou plusieurs) autre(s) au(x)quel(s) il est susceptible d'être accolé.

Dans le cas de conteneurs du type bouteilles disposées dans une ligne d'embouteillage, ces zones de contact correspondent à des régions particulièrement sensibles et fragiles vis-à-vis des contraintes mécaniques et particulièrement exposées aux problèmes de friction et de rayures.

Ainsi, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le conteneur est une bouteille qui présente, sur sa surface extérieure au moins une zone annulaire de contact.

Avantageusement, les zones annulaires de contact sont au nombre de deux, et sont situées dans deux régions proximales au col et au culot de la bouteille, respectivement.

Chacune de ces zones annulaires est au moins partiellement revêtue de la couche d'élastomère en PU selon l'invention. De préférence, les revêtements desdites zones de contact sont des bandes annulaires B_1 , B_2 .

Par cette disposition, on offre une protection optimale au conteneur tout en réalisant une économie substantielle en matériau constitutif du revêtement.

Suivant une autre caractéristique préférée de l'invention, qui n'est lui aussi à prendre en considération que dans la mesure où le conteneur est doté d'un goulot, c'est-à-dire qu'il est, de préférence, constitué par une bouteille, ledit goulot est au moins en partie revêtu de l'élastomère amortisseur en PU tel que défini supra, ce dernier étant de préférence appliqué sur la lèvre supérieure du goulot et plus préférentiellement encore, au moins sur la surface de cette lèvre sensiblement perpendiculaire à l'axe de la bouteille.

Une telle caractéristique procure un renforcement notable de la solidité du goulot, lors des sollicitations extrêmes qu'entraînent les opérations de bouchage, d'encapsulage sur une ligne industrielle. On constate ainsi une diminution significative de bris de goulot dans des conditions industrielles réelles.

Il est du mérite de la demanderesse d'avoir sélectionné, de manière tout à fait judicieuse et avantageuse, un matériau polymère particulier, à savoir un élastomère polyuréthane réticulé, qui présente des propriétés mécaniques spécifiques, d'amortissement et d'allongement.

Ainsi, le polymère est de préférence un élastomère au moins en partie réticulé et présentant, à température ambiante :

- d'une part une tangente δ d'amortissement comprise entre 0,5 et 1,5 ; de préférence, entre 0,7 et 1 et, plus préférentiellement encore, de l'ordre de 1,
- et, d'autre part, une caractéristique d'allongement comprise entre 50 et 200 et de préférence entre 120 et 140 %.

Une telle sélection d'élastomère et en particulier de polyuréthane pour constituer un revêtement ayant ces caractéristiques mécaniques précises, est d'autant plus surprenante et inattendue, qu'elle procure non seulement une résistance améliorée aux chocs et aux rayures, mais, qui plus est, satisfait également aux exigences économiques, ainsi qu'aux contraintes d'alimentarité, de glissement suffisant (faible coefficient de friction) et de facilité d'obtention.

Le revêtement particulier du conteneur selon l'invention a également pour avantage subsidiaire d'être résistant à l'abrasion, aux rayures et de supporter les traitements de lavage à température élevée (30 mn à 80° C). De plus, le revêtement selon l'invention n'est pas sujet au jaunissement. Enfin, il est à noter que ce revêtement est extrêmement bien fixé au support en verre.

Ce pic d'amortissement ou tangente δ correspond au rapport d'une composante plastique visqueuse E'' sur une composante élastique E' déterminée par une mesure de visco-élasticité, assimilable à un essai de traction et réalisé sur un appareillage du type de celui commercialisé par la Société RHEOMETRICS sous la dénomination RSA II ®.

L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale et la force qu'il transmet pour une déformation donnée est

fonction de son module et de la géométrie du dispositif utilisé. L'angle que fait cette force avec la déformation imposée est l'angle de perte $\tan \delta$. Avec le dispositif permettant de solliciter le polymère en traction, il est nécessaire de lui appliquer une précontrainte statique. Elle doit être supérieure au niveau de contrainte maximal atteint lors des oscillations dynamiques, afin d'éviter d'écarter le signal. Cette force statique peut rester constante lors du test ou décroître lorsque le module du matériau diminue. Ce dernier mode a été choisi, car il permet de maintenir un rapport constant entre la force appliquée et la force dynamique mesurée tout au long du test. Avec ce mode de mesure, la force statique est multipliée par un facteur tel qu'elle soit toujours supérieure à la force mesurée. Les variations dimensionnelles de l'échantillon sont, de la sorte, minimisées lors de la montée en température.

Suivant une caractéristique remarquable de l'invention, la ou les couches à base de PU revêtant au moins partiellement le conteneur en verre ou analogue, comprennent en outre :

- a - au moins un primaire d'accrochage de l'élastomère sur la surface du conteneur, ledit primaire étant, de préférence choisi parmi les alcoxysilanes ; et plus préférentiellement encore parmi les trialkoxysilanes ;
- b - au moins un agent de glisse de préférence sélectionné parmi les polyorganosiloxanes et plus préférentiellement encore parmi les copolymères à motifs siloxane et à motifs glycol modifié ;
- c - éventuellement au moins un agent antirayure, sélectionné, de préférence, parmi les cires contenant des polyoléfinés de haute densité avantageusement adjuvantées de polymères oléfiniques fluorés, le polytétrafluoroéthylène étant particulièrement préféré.
- d - éventuellement au moins un agent épaississant, de préférence sélectionné parmi les polymères thixotropes, les polyuréthanes non ioniques étant particulièrement préférés ;
- e - éventuellement au moins un anti-mousse, de préférence choisi parmi ceux à base de silicone.

Grâce à cette adjuvantation particulièrement élaborée, le revêtement en PU selon l'invention possède toutes les propriétés attendues, notamment en matière d'amortissement, d'allongement et d'abaissement du coefficient de friction.

Selon une disposition avantageuse de la présente invention, le matériau constitutif essentiel du revêtement, à savoir le polyuréthane, est du type polyuréthane monocomposant et/ou du type polyuréthane bicomposant.

Cette caractéristique du polyuréthane se concrétise dans les compositions mises en oeuvre pour l'application du revêtement sur le conteneur en verre.

Dans le cas du PU bicomposant, on a à faire à un système comprenant un solvant organique, comme par exemple le tétrahydrofurane (THF) ainsi que les différents comonomères de même que le catalyseur et l'agent réticulant. Une fois associés, ces éléments conduisent à l'élastomère réticulé formant le revêtement du conteneur selon l'invention.

En pratique, le système comprend deux composants stables destinés à être mélangés l'un à l'autre pour initier la polymérisation/réticulation.

Plus précisément encore, les polyuréthanes sélectionnés sont ceux obtenus à partir :

- <1> d'un macropolyol <1> de poids $M_n \geq 50$, de préférence compris entre 800 et 2 200, de formule $HO - R_1 - OH$, avec R_1 choisi parmi les restes alkyles, de préférence parmi les radicaux suivants : méthyle, éthyle, propyle, butyle, oxyde de propylène, oxyde d'éthylène, oxyde de tétraméthylène, caprolactone, butadiène,
- <2> de diisocyanates <2> de formule $OCN - R - NCO$, avec R choisi parmi les radicaux hydrocarbonés, de préférence aliphatiques et/ou alicycliques et, plus préférentiellement encore, alicycliques, tels que le 4,4' diisocyanate de cyclohexylméthane, l'hexaméthylène diisocyanate, le triméthyl hexaméthylène diisocyanate.

De préférence, le primaire d'accrochage -a- combiné au PU est constitué par un tri-alkoxysilane <a> de formule $(R_2O)_3Si - R_3$, avec :

- <R₂> = radical alcoyle (méthyle, éthyle), alkoxy alcoyle (méthoxyéthyle ou éthoxyéthyle), tri-alkyle acyle (tri-méthyle acyle) ou des restes polyéthers (méthoxy, éthoxy-éthyle),
- <R₃> et avec R_3 correspondant à un reste amino-alkyle, tel que l'aminopropyle.

Conformément à l'invention, le polyuréthane se présente sous forme réticulée et comprend, à cette fin, un agent de réticulation <3> choisi parmi les macro-polyols du type polymères d'alkylolalkyle, tel que le 1,1 triméthylolpropane (polycaprolactonetriol). Le système bicomposant comprend également un catalyseur de condensation <4>, de préférence choisi parmi les sels d'étain.

Sur le plan quantitatif, la formulation polyuréthane bicomposant, comprend, par exemple :

- <1> x moles de <1>
- <2> y moles de <2>
- <3> z moles de radicaux tri-alkoxyterminaux <a>

<1 et u moles d'agent de réticulation polyhydroxyliques <3>.

De façon générale : $2y = 2x + z + 3u$.

En pratique, on peut avoir, par exemple, la composition de départ suivante après mélange des deux composants du système, et ce en solution dans le THF;

<1>	= polypropylèneglycol de pM = 1 000	16 % poids
<2>	= 4,4 diisocyanate de dicyclohexylmétathane	38 % poids
<a>	= 3 aminopropyltriéthoxysilane	1 % poids
<3>	= polycaprolactone triol (polymère du 1,1,1 triméthylol propane)	44 % poids
<4>	= catalyseur	1 % poids

Dans le cas du PU monocomposant, le système mis en oeuvre comprend un prépolymère de polyuréthane comprenant des monomères et/ou des oligomères et/ou des polymères à fonctions isocyanates libres, en solution aqueuse. Ce type de système réticule par cuisson à des températures supérieures ou égales à 80° C.

De préférence, les systèmes polyuréthanes monocomposants sélectionnés sont ceux constitués par une dispersion anionique d'un polyuréthane aliphatiques. Ces dispersions comprennent par exemple de la résine solide de PU dans l'eau, par exemple à hauteur de 30 % en poids environ ainsi qu'un cosolvant polymère constitué, par exemple, par de la n-méthyl-2-pyrrolidone à hauteur d'environ 9 %.

A titre d'exemples de produits commerciaux, on peut citer HALWEDROL® PT34/30W commercialisé par la Société SAFIC-ALCAN et fabriqué par HUTTENUS ALBERTUS.

Il s'est avéré que les polyuréthanes bicomposants ont un meilleur comportement au traitement thermique de pasteurisation, que les polyuréthanes monocomposants hydrosolubles.

Par ailleurs, il a été déterminé que l'épaisseur optimale du revêtement est supérieur à 5 µ, de préférence comprise entre 10 et 30 µ et plus préférentiellement encore égale à 20 µ ± 5.

Conformément à l'invention, il est préférable que le revêtement du conteneur, comporte, outre la (ou les) couche(s) en PU, au moins une couche de base d'oxyde métallique, de préférence TiO₂ et/ou SnO₂.

Un tel traitement de surface à chaud, préalablement à l'application de la couche en PU élastomère décrite ci-dessus, ne fait que renforcer les propriétés intéressantes de cette dernière, exploitées dans le cadre de l'application propre à l'invention.

Les caractéristiques de l'invention seront mieux comprises à la lumière du dessin annexé dans lequel :

La Fig. 1 représente une vue de face d'une bouteille en verre sur laquelle le revêtement de protection selon l'invention a été appliqué de manière partielle.

La Fig. 2 représente une vue partielle en coupe selon un plan longitudinal passant par l'axe de la bouteille et montrant le goulot de cette bouteille de la Fig. 1.

La bouteille de la Fig. 1 est désignée par la référence 1. Elle est revêtue d'un film de protection en PU, au niveau de trois endroits : la lèvre supérieure 2 du goulot 3 de la bouteille, ainsi que les deux bandes annulaires B₁ et B₂, respectivement supérieures et inférieures.

La bande annulaire B₁ de revêtement est située dans une région proximale au goulot ou au col 3 de la bouteille 1. On a représenté en pointillés la zone annulaire de contact 4 que recouvre la bande de revêtement B₁.

A l'opposé de la bande B₁ par rapport au corps de la bouteille 1, se trouve la bande inférieure B₂ qui recouvre la zone de contact annulaire 5 de la bouteille 1. Cette bande B₂ et cette zone de contact 5 sont distales par rapport au col 3 et proximales par rapport au culot 6 de la bouteille 1.

La Fig. 2 fait apparaître plus clairement le revêtement 7 présent à l'extrémité du goulot 3 et plus précisément au niveau de la lèvre supérieure 2 de ce dernier. Le revêtement 7 en polyuréthane débordé légèrement à l'intérieur et à l'extérieur de la paroi cylindrique formant le goulot 3.

Ce revêtement amortisseur 7 atténue l'effet des chocs, que le goulot 3 est susceptible de subir.

Cela est clairement mis en évidence par un test de casse mis au point par la demanderesse. Les exemples qui suivent donnent des explications quant à ce test de même que les résultats avantageux obtenus.

Selon un autre de ces aspects, la présente invention concerne un procédé de traitement de surface permettant d'obtenir, notamment, le conteneur (1) tel que décrit supra, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

1. à mettre en oeuvre une composition comprenant :

- * un polyuréthane et/ou ses précurseurs diols et isocyanates mis en solution avec un solvant approprié,
- * éventuellement au moins un agent de réticulation,

* ainsi que les agents - a -, - b - et le cas échéant - c -, - d -, - e - tels que définis supra,

2. à appliquer cette composition sur au moins une partie de la surface du conteneur (1), de préférence sur la lèvre (2) du goulot (3) et sur deux bandes annulaires de contact (4,5) dans le cas où le conteneur (1) est une bouteille ;

3. à faire réticuler le film de PU ainsi appliqué, avantageusement par cuisson.

4. et éventuellement à répéter cette séquence d'opérations 1 à 3.

En pratique, l'application des compositions liquides précurseurs des polyuréthanes constitutives du revêtement selon l'invention, est réalisée par tout moyen convenable et approprié tel que par exemple le trempage ou la mise en contact avec des rouleaux des cylindres imbibés de composition liquide (flexographie, tempographie).

Avantageusement, l'opération de réticulation peut être effectuée par cuisson infra rouge.

La présente invention a également pour objet les compositions de polyuréthanes mises en oeuvre pour obtenir le revêtement appliqué sur le conteneur en verre ou analogue.

Les exemples qui suivent d'application des revêtements en PU sur des conteneurs du type bouteilles en verre, de même que les tests d'évaluation des propriétés mécaniques des conteneurs ainsi revêtus, permettront de bien comprendre l'invention et d'en saisir tous ses avantages et variantes de réalisation.

EXEMPLES

EXEMPLE 1

Formulation d'un revêtement pour traiter les bagues

Préparation d'un mélange A, constitué de :

- 15 g d'eau déminéralisée
- 5 g de silane de type γ -glycidoxypropylméthoxysilane du type de celui commercialisé sous la référence A-187 (UNION CARBIDE).

Préparation d'un mélange B, constitué de :

- 100 g polyuréthane de type dispersion anionique de PU aliphatique, commercialisé par SAFIC-ALCAN & Cie sous la dénomination HALWEDROL® PT 34/30W
- 5 g mélange A
- 0,6 g agent de glisse de type copolymère de siloxane glycol modifié commercialisé par la Société MUNZINGCHEMIE GmbH sous la dénomination EDAPLAN® LA 411
- 0,3 g agent anti rayure de type cires polyoléfiniques de haute densité, additionnées de PTFE, et commercialisé par la ASTOR WAX CORP sous la dénomination HYDROFINE® 5144.
- 0,5 g agent épaississant de type polyuréthane non-ionique commercialisé par la Société MUNZING CHEMIE GmbH, sous la dénomination TAFIGEL® PUR 40.

Le mélange ainsi obtenu est déposé sur les bagues des bouteilles (25 cl) soit par trempage, soit par enduction, puis polymérisé pendant 15 minutes à 150° C, ou pendant 90 secondes par cuisson infra-rouge.

Ces bouteilles sont soumises ensuite à un test de casse consistant à amener en contact sur la lèvre supérieure du goulot (bague), une masse de 1 kg ayant parcouru une hauteur de 10 cm en chute libre.

Les résultats sont donnés dans la **figure n° 3** annexée donnant par le biais d'un histogramme, le taux de casse en fonction du nombre de chocs subis.

Pour les bouteilles de référence (contenance : 25 cl), le taux de casse après 50 impacts est d'environ 50 %, avec le quart des casses apparaissant après seulement un impact.

Avec une épaisseur déposée de 30 μ m en moyenne, les premières casses pour les bouteilles selon l'invention apparaissent après 2 000 impacts (environ 8 % des casses). A noter que 50 % des bagues ainsi traitées n'ont pas cassé après 5 000 impacts.

Le décalage des points bas, de 1 impact pour les bouteilles de référence à 2000 impacts pour les bouteilles traitées est significatif.

EXEMPLE 2*Formulation d'un revêtement pour traiter les bagues*

5 Préparation d'un mélange A, constitué de :

- 15 g d'eau déminéralisée
- 5 g de silane de type γ -glycidoxypropylméthoxysilane du type de celui commercialisé sous la référence époxy A-187.

10

Préparation d'un mélange B, constitué de :

- 100 g polyuréthane de type dispersion anionique de PU aliphatique, commercialisé par SAFIC-ALCAN & Cie sous la dénomination HALWEDROL® PT 34/30W
- 15 - 5 g mélange A
- 0,6 g agent de glisse de type copolymère de siloxane glycol modifié commercialisé par la Société MUNZINGCHEMIE GmbH sous la dénomination EDAPLAN®LA 411
- 0,3 g agent anti rayure de type cires polyoléfiniques de haute densité, additionnées de PTFE, et commercialisé par la ASTOR WAX CORP sous la dénomination HYDROFINE® 5144.

20

Le mélange ainsi obtenu est déposé sur les bagues des bouteilles soit par trempage, soit par enduction, puis polymérisé pendant 15 minutes à 150° C, ou pendant 90 secondes par cuisson infra-rouge.

Les résultats du test de casse décrit à l'exemple 1, sont donnés par la **Figure 4** annexée, qui représente un histogramme du taux de casse (%) en fonction du nombre de chocs.

25

Avec une épaisseur déposée de 20 μ m en moyenne sur les bagues des bouteilles selon l'invention, les premières casses apparaissent après 50 impacts. Le décalage des points bas, de 1 impact pour les bouteilles de référence à 50 impacts pour les bouteilles traitées, est significatif.

EXEMPLE 3

30

Formulation d'un revêtement pour traiter les bagues

Préparation d'un mélange A, constitué de :

- 35 - 15 g d'eau déminéralisée
- 5 g de silane de type γ -glycidoxypropylméthoxysilane du type de celui commercialisé sous la référence époxy A-187.

Préparation d'un mélange B, constitué de :

40

- 100 g polyuréthane de type dispersion anionique de PU aliphatique, commercialisé par SAFIC-ALCAN & Cie sous la dénomination HALWEDROL® PT 34/30W
- 5 g mélange A
- 0,6 g agent de glisse de type copolymère de siloxane glycol modifié commercialisé par la Société MUNZINGCHEMIE GmbH sous la dénomination EDAPLAN®LA 411
- 45 - 0,3 g agent anti rayure de type cires polyoléfiniques de haute densité, additionnées de PTFE, et commercialisé par la ASTOR WAX CORP sous la dénomination HYDROFINE® 5144.
- 0,15 g agent épaississant de type polyuréthane non-ionique commercialisé par la Société MUNZING CHEMIE GmbH, sous la dénomination TAFIGEL® PUR 40.

50

Le mélange ainsi obtenu est déposé sur les bagues des bouteilles soit par trempage, soit par enduction, puis polymérisé pendant 15 minutes à 150° C, ou pendant 90 secondes par cuisson infra-rouge.

Les résultats du test de casse décrit à l'exemple 1, sont donnés par la **Figure 5** annexée, qui représente un histogramme du taux de casse (%) en fonction du nombre de chocs.

55

Pour les bouteilles de référence, le taux de casse après 50 impacts est d'environ 90 %, avec le tiers des casses apparaissant après seulement un impact.

Avec une épaisseur déposée de 50 μ m en moyenne, les premières casses pour les bouteilles selon l'invention apparaissent après 600 impacts. A noter que 50 % des bagues ainsi traitées n'ont pas cassé après 5000 impacts.

Le décalage des points bas, de 1 impact pour les bouteilles de référence à 600 impacts pour les bouteilles traitées est significatif.

EXEMPLE 4

Formulation d'un revêtement pour traiter toute la surface externe de la bouteille et le goulot

Préparation d'un mélange A, constitué de :

- 15 g d'eau déminéralisée
- 5 g de silane de type γ -glycidoxypropylméthoxysilane du type de celui commercialisé sous la référence époxy A-187.

Préparation d'un mélange B, constitué de :

- 100 g polyuréthane de type dispersion anionique de PU aliphatique, commercialisé par SAFIC-ALCAN & Cie sous la dénomination AALWEDROL® PT 34/30W
- 5 g mélange A
- 1 g agent de glisse de type copolymère de siloxane glycol modifié commercialisé par la Société MUNZINGCHEMIE GmbH sous la dénomination EDAPLAN® LA 411
- 0,5 g agent anti rayure de type cires polyoléfiniques de haute densité, additionnées de PTFE, et commercialisé par la ASTOR WAX CORP sous la dénomination HYDROFINE® 5144.

Le mélange ainsi obtenu est déposé sur le corps des bouteilles par pulvérisation puis polymérisé pendant 15 minutes à 150° C, ou pendant 90 secondes par cuisson infra-rouge.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous. On constate :

- une amélioration de la valeur moyenne en pression interne compris entre 7 et 24 %
- une protection contre l'abrasion (maintien des performances après un passage au simulateur de ligne).

La résistance à la pression des bouteilles est évaluée grâce à un test dénommé "Ramp Pressure Test" (RPT) et effectué sur une Machine d'essai sous pression à rampe RPT fabriqué par AGR.

Le test RPT est réalisé avec des bouteilles de référence soumises à un traitement de surface à chaud à 600° C avec dépôt d'oxydes métalliques.

Des essais consistant à soumettre les bouteilles à un vieillissement accéléré par passage dans un simulateur de chaîne d'embouteillage sont également exécutés. Les deux dernières colonnes de droite du tableau 1 ci-après donnent les résultats RPT de ces bouteilles.

TABLEAU 1

RPT (Kg/cm ² /mn)	Référence non recuite	Référence recuite	Bouteille selon l'invention	Référence non recuite simulateur	Bouteille selon l'invention simulateur
Moyenne	30,4	32,1	37,45	28,9	33,2
Ecartype	± 4,48	± 5,84	± 7,46	± 5,29	± 8,42
Gain	/	(-4,7 %)	(-10,1 %)	(-25,3 %)	(-11,5 %)
Moyenne corrigée	30,13 /	33,62 (+ 11,6 %)	37,45 (+ 24,3 %)	29,33 (- 2,7 %)	32,48 (+ 7,8 %)

EXEMPLE 5

Formulation d'un revêtement pour traiter les bandes de contact Préparation d'un mélange A, constitué de :

- 5
- 15 g d'eau déminéralisée
 - 5 g de silane de type γ -glycidoxypropylméthoxysilane du type de celui commercialisé sous la référence époxy A-187.

Préparation d'un mélange B, constitué de :

- 10
- 100 g polyuréthane de type dispersion anionique de PU aliphatique, commercialisé par SAFIC-ALCAN & Cie sous la dénomination HALWEDROL® PT 34/30W
 - 5 g mélange A
 - 0,6 g agent de glisse de type copolymère de siloxane glycol modifié commercialisé par la Société MUNZINGCHE-15 MIE GmbH sous la dénomination EDAPLAN® LA 411
 - 0,3 g agent anti rayure de type cires polyoléfiniques de haute densité, additionnées de PTFE, et commercialisé par la ASTOR WAX CORP sous la dénomination HYDROFINE® 5144,
 - 0,45 g agent épaississant de type polyuréthane non-ionique commercialisé par la Société MUNZING CHEMIE GmbH, sous la dénomination TAFIGEL® PUR 40.
- 20

Le mélange ainsi obtenu est déposé sur les bandes de contact des bouteilles par enduction, puis polymérisé pendant 15 minutes à 150° C, ou pendant 90 secondes par cuisson infra-rouge.

La Figure 6 annexée, qui représente le taux de casse cumulé (%) en fonction de la vitesse (m/mn), donne les résultats obtenus dans le test de choc sur convoyeur.

- 25
- Les bouteilles renforcées ne cassent qu'à partir de 110 m/mn (au lieu de 80 m/mn pour les références non recuites), et le pourcentage de casse à 130 m/mn a chuté de 45 à 20 % (soit 55 % d'amélioration).
Pour évaluer la résistance mécanique, on utilise le test de choc sur convoyeur, dénommé test DUCOBU, et décrit ci-après :

30 TEST DUCOBU:

- Le convoyeur d'essai est conçu pour simuler les chocs des articles en accumulation sur les lignes d'embouteillage.
- Pour plus de détails sur ce test, on se référera au rapport AI/NE.87/1004 publié dans la revue A de FRAMASOFT.

- 35 Simulation d'un choc sur une bouteille de type Elégance. 1987, P. GOUSSARD, G. HASSELIN.

→ MATERIEL UTILISE

Convoyeur rapide, fabriqué par la société DUINAT.

- 40 Vitesse allant de 0 à 135 m/mn, avec réglage par variateur électronique.

Le convoyeur comporte une butée rigide, pouvant être équipée avec un capteur de force muni de plaques d'impact de tailles adaptées à celles des articles testés.

Il est important de savoir que les valeurs mesurées ne sont pas valables intrinsèquement, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent pas être utilisées en tant que valeurs absolues, mais uniquement en tant que valeurs relatives pour comparaison avec des articles testés avec le même appareillage.

→ PREPARATION DES MESURES

- 50
- Les articles doivent être remplis d'eau afin que leur masse soit voisine de celle de leur utilisation finale.
 - La température de l'eau sera celle de l'eau froide du robinet.
 - Les emballages sont bouchés avec des bouchons ou capsules adaptés au type de bague de l'article.

→ MESURE

55 ⊕ Méthodologie d'essai

- Les articles sont positionnés par paire de façon aléatoire en bout du convoyeur et retenus l'un à l'autre par un élastique, afin qu'ils ne se décollent pas lors de leur envoi.

EP 0 780 315 A1

- Généralement, un article identique, plein d'eau et bouché, est placé devant la butée rigide. Dans le cas d'un trop fort taux de casse des butées (taux non pris en compte dans les statistiques), il est recommandé d'envoyer les deux articles directement sur la butée en acier ; ceci est particulièrement le cas pour des articles très lourds (poids supérieur à 500 g).
- 5 - Le convoyeur est démarré avec les articles fixes en bout de ligne, l'accélération du convoyeur étant réglée de manière à ce que les articles arrivent à pleine vitesse sur la butée et ne soient pas déséquilibrés au démarrage.
- La butée en acier doit être maintenue en parfait état, c'est-à-dire nettoyée après chaque casse.

⊕ Test "Vitesse de choc"

Mesure de la courbe taux de casse en fonction de la vitesse.

Le test portera sur 10 lancers par palier de vitesse. Le premier palier de vitesse sera fixé à 30 m/mn, puis on passera au palier suivant par augmentation de 10m/mn, en essayant de s'approcher le plus possible de 100 % de casse.

EXEMPLE 6

Formulation d'un revêtement à base d'un PU monocomposant :

- 100 g polyuréthane monocomposant hydrosoluble (HALWEDROL® PT 34/30W)
- 20 - 1,5 à 4,5 g de silane γ Glycidoxypropyltriméthoxysilane (A187 - Union Carbide)
- 0,3 à 1,2 g de l'agent de glisse (EDAPLAN® LA 411)
- 0,15 à 0,6 g de l'agent anti rayure (HYDROFINE® 5144)
- 7 à 14 g de l'agent épaississant (TAFIGEL® PUR 40)
- 0,15 à 0,6 g de l'agent anti-mousse (Agitan 760 - Société MUNZINGCHEMIE GmbH).

Après application sur les bandes de contact B₁ B₂ de bouteilles de 25cl, ces dernières sont cuites par paliers de 30 à 60 s entre 175 et 185° C. Cette cuisson est réalisée par thermoréacteurs à infra rouge catalytiques.

EXEMPLE 7

7.1. POLYURETHANE BI-COMPOSANT EN SOLUTION DANS LE THF

PARTIE A : 79,94 % DESMODUR W de la Société BAYER : diisocyanato-4,4' dicyclohexyl méthane (monomère NCO) 20,03 % ARCOL 1010 de la Société ARCO : polypropylène glycol de masse 1000 (macrodiol), 0,03 % de dilaurate de dibutyl étain (catalyseur)

PARTIE B : 100 % CAPA 305 de la Société SOLVAY INTEROX : polycaprolactone triol (agent réticulation).

7.2. SYNTHÈSE DE LA FORMULATION TRAMPOLINE

On mélange :

22,75 %	PARTIE A
58,09 %	THF à 50 % : tétrahydrofurane
0,49 %	A1100 de la Société UNION CARBIDE γ aminopropyl triéthoxy silane (Fournisseur groupements trialkoxyterminaux)
18,25 %	PARTIE B
0,41 %	BYK 310 de la Société BYK CHEMIE GmbH solution d'un diméthylpolysiloxane modifié polyester (agent de glisse)

7.3. CUISSON DU VERNIS

Après application du mélange selon 7.2 sur les bouteilles (bague et bandes de contact B₁ et B₂), on procède à une cuisson de celles-ci : 80 minutes à 100° C ou 60 secondes par I.R. catalytiques.

Formulation d'un revêtement à base d'un PU monocomposant :

- 100 g polyuréthane monocomposant hydrosoluble (HALWEDROL® PT 34/30W)

- 1,5 à 4,5 g de silane γ Glycidoxypropyltriméthoxysilane (A187 - Union Carbide)
- 0,3 à 1,2 g de l'agent de glisse (EDAPLAN® LA 411)
- 0,15 à 0,6 g de l'agent anti rayure (HYDROFINE® 5144)
- 7 à 14 g de l'agent épaississant (TAFIGEL® PUR 40)
- 5 - 0,15 à 0,6 g de l'agent anti-mousse (Agitan 760 - Société MUNZINGCHEMIE GmbH).

Après application sur les bandes de contact B₁ B₂ de bouteilles de 25cl, ces dernières sont cuites par paliers de 30 à 60 s entre 175 et 185° C. Cette cuisson est réalisée par thermoréacteurs à infra rouge catalytiques.

10

Revendications

1. Bouteille (1) en verre ou analogue, du type de ceux revêtus d'au moins une couche polymère à base de polyuréthane (PU, le revêtement étant localisé au niveau d'au moins une des zones de contact potentiel avec un (ou plusieurs) autre(s) conteneur(s) au(x)quel(s) ledit conteneur est susceptible d'être accolé, caractérisée :
 - en ce qu'elle présente au moins une zone annulaire de contact, au moins partiellement revêtue de la couche en PU, ladite bouteille comportant de préférence deux zones annulaires supérieure (4) et inférieure (5), au moins partiellement recouvertes chacune, d'une bande B₁, B₂ de revêtement en PU,
 - et en ce que le conteneur (1) comporte un goulot (3) au moins en partie revêtu par une couche (7) de l'élastomère amortisseur, ce dernier étant de préférence appliqué sur la lèvre supérieure (2) du goulot (3) et plus préférentiellement encore, au moins sur la surface de cette lèvre sensiblement perpendiculaire à l'axe du conteneur (1).
2. Conteneur (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau polymère est un élastomère au moins en partie réticulé et présente, à température ambiante :
 - d'une part une tangente δ d'amortissement comprise entre 0,5 et 1,5 ; de préférence, entre 0,7 et 1 et, plus préférentiellement encore, de l'ordre de 1,
 - et, d'autre part, une caractéristique d'allongement comprise entre 50 et 200 et de préférence entre 120 et 140 %.
3. Conteneur (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est au moins partiellement revêtu d'au moins une couche à base de PU et comprenant en outre :
 - a - au moins un primaire d'accrochage de l'élastomère sur la surface du conteneur, ledit primaire étant, de préférence choisi parmi les alcoxysilanes et plus préférentiellement encore parmi les trialkoxysilanes ;
 - b - au moins un agent de glisse de préférence sélectionné parmi les polyorganosiloxanes et plus préférentiellement encore parmi les copolymères à motifs siloxane et à motifs glycol modifié ;
 - c - éventuellement au moins un agent antirayure, sélectionné, de préférence, parmi les cires contenant des polyoléfinés de haute densité avantageusement adjuvantées de polymères oléfiniques fluorés, le polytétrafluoroéthylène étant particulièrement préféré ;
 - d - éventuellement au moins un agent épaississant, de préférence sélectionné parmi les polymères thixotropes, les polyuréthanes non ioniques étant particulièrement préférés ;
 - e - éventuellement au moins un anti-mousse, de préférence choisi parmi ceux à base de silicone.
4. Conteneur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau constitutif essentiel du revêtement, à savoir le polyuréthane, est du type polyuréthane monocomposant et/ou du type polyuréthane bicomposant
5. Conteneur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le revêtement en élastomère réticulé PU comporte une épaisseur supérieure à 5 μ m, de préférence comprise entre 10 et 30 μ m, et plus préférentiellement encore égale à 20 μ m \pm 5.
6. Conteneur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que son revêtement, comporte, outre la (ou les) couche(s) en PU, au moins une couche de base d'oxyde métallique, de préférence TiO₂ et/ou SnO₂.

7. Procédé de traitement de surface permettant d'obtenir, notamment, le conteneur (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

. 1 . à mettre en oeuvre une composition comprenant :

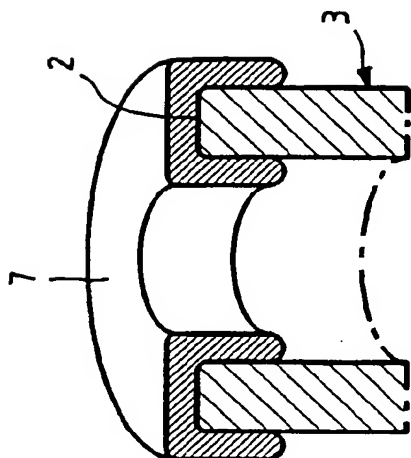
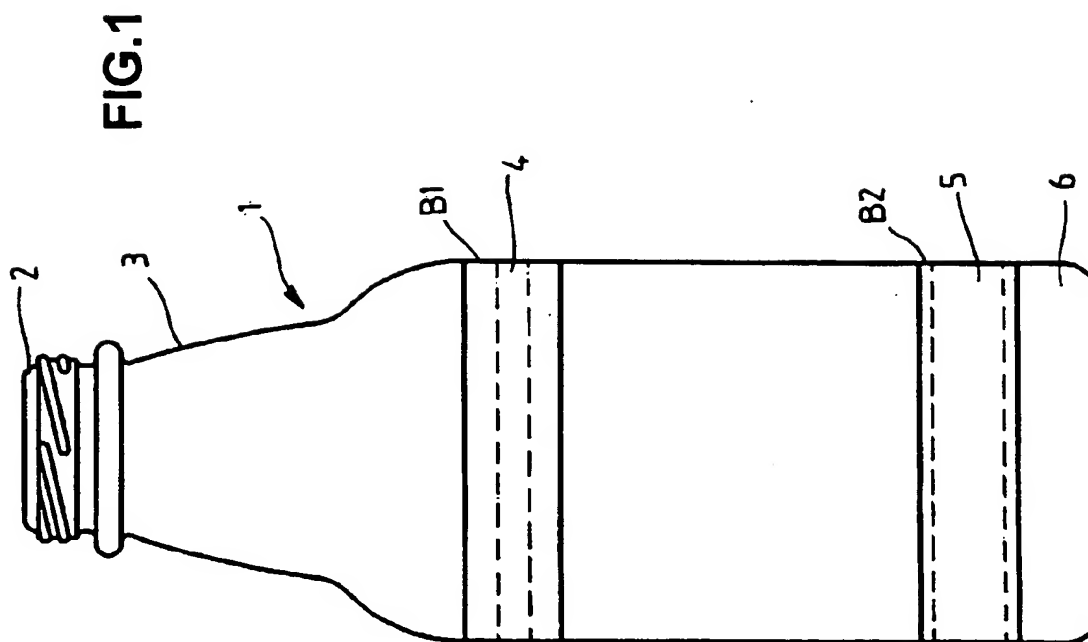
- * un polyuréthane et/ou ses précurseurs diols et isocyanates mis en solution avec un solvant approprié,
- * éventuellement au moins un agent de réticulation,
- * ainsi que les agents - a -, - b - et le cas échéant - c -, - d -, - e - tels que définis dans la revendication 3,

. 2 . à appliquer cette composition sur au moins une partie de la surface du conteneur (1), de préférence sur la lèvre (2) du goulot (3) et sur deux zones annulaires (4,5) de contact dans le cas où le conteneur est une bouteille ;

. 3 . à faire réticuler le film de PU ainsi appliqué, avantageusement par cuisson.

. 4 . et éventuellement à répéter cette séquence d'opérations 1 à 3.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est prévu au moins une opération préalable de traitement de surface à chaud du conteneur (1) à l'aide d'oxydes métalliques, avantageusement de type TiO_2 et/ou SnO_2 .



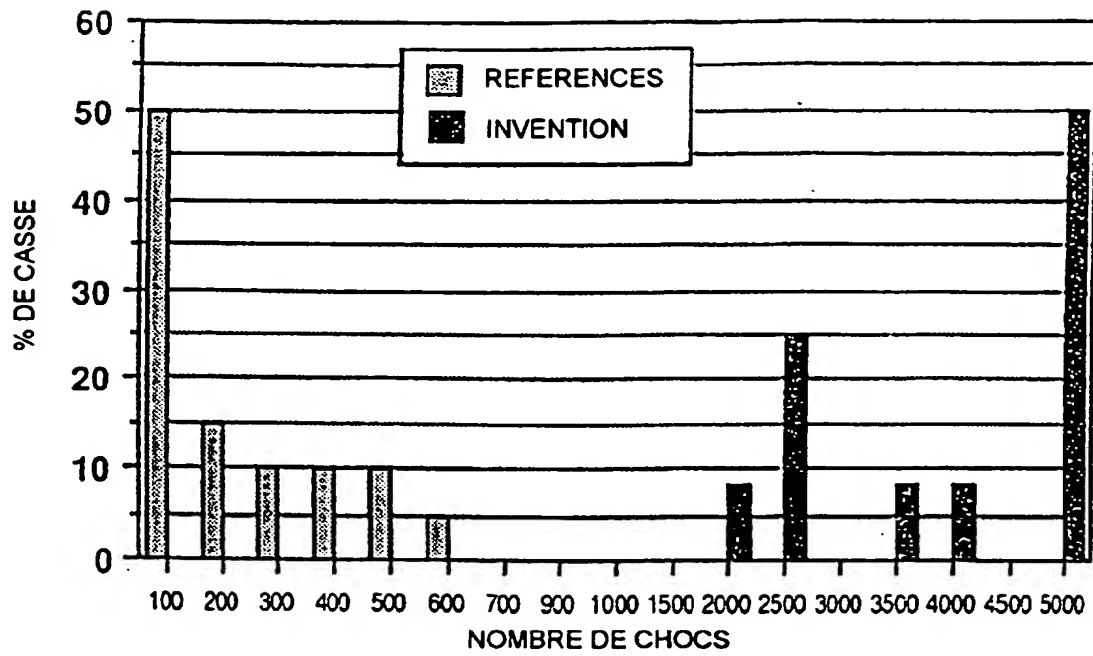


FIG.3

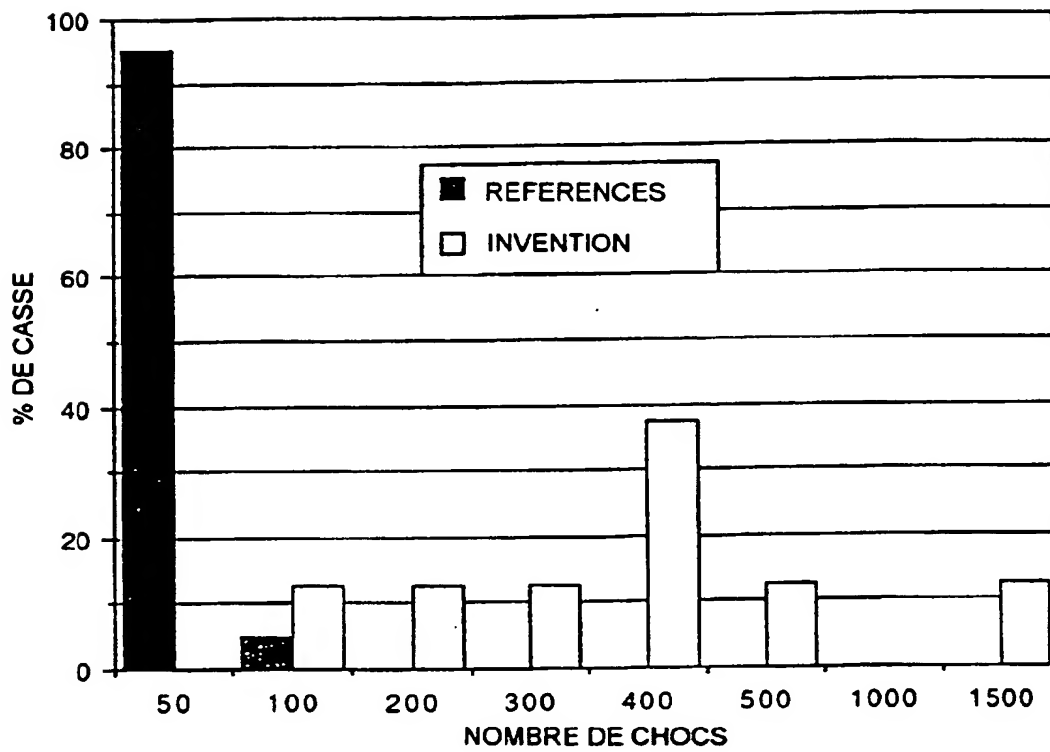


FIG.4

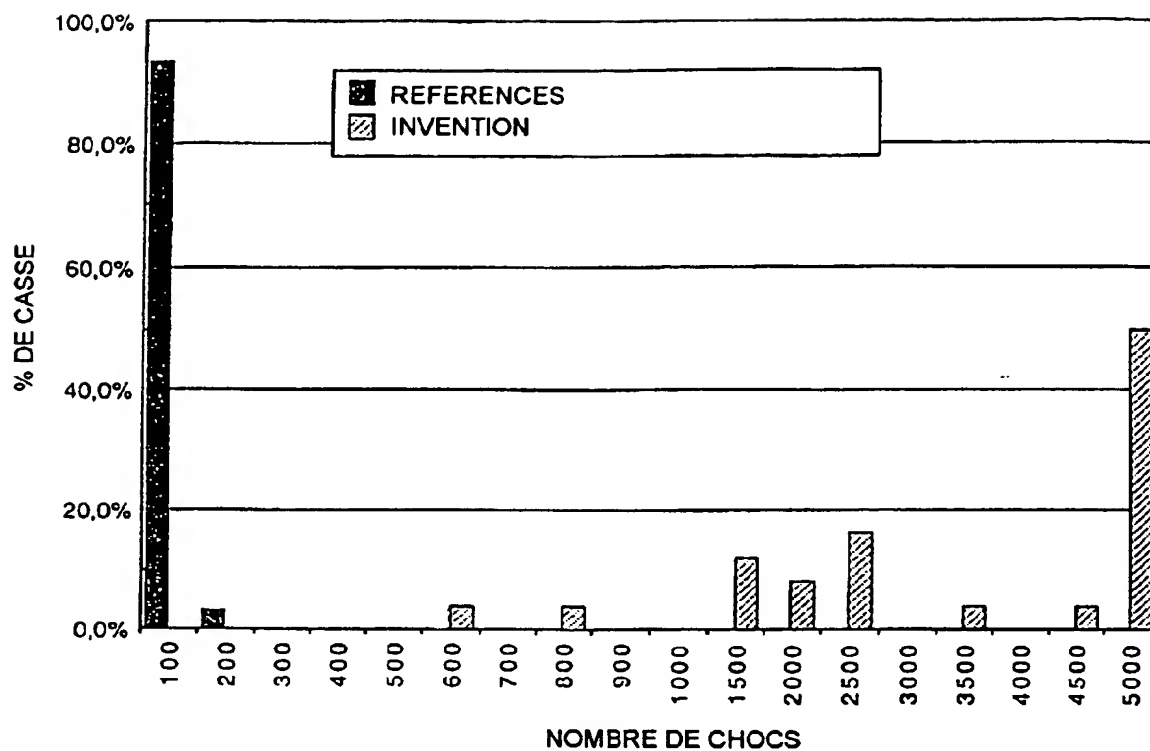


FIG.5

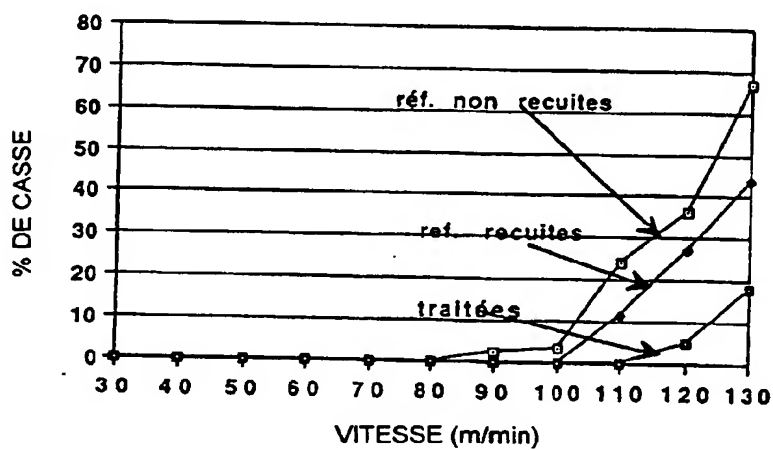


FIG.6



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 42 0360

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR 1 469 340 A (KONECNY) * page 2, colonne 2, ligne 16 - page 3, colonne 1, ligne 18; figures 1,2 *	1-3,7	B65D23/08 B65D85/30
A	FR 1 111 773 A (MILIEZ) * page 1, colonne 1, ligne 33 - colonne 2, ligne 18; figures 1-6 *	1-3,7	
D,A	WO 95 10487 A (AUGUSTSSON) * revendications 1-8; figures 1-3 *	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B65D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 Mars 1997	Examinateur Vantomme, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

FPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

THIS PAGE BLANK (USPTO)